

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072416

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C01G 21/00
 C01B 13/32
 C01G 25/00
 C07F 7/24
 H01B 3/12

(21)Application number : 11-248733

(22)Date of filing : 02.09.1999

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(72)Inventor : MAKI KAZUMASA

FUJITA SATOSHI

SOYAMA NOBUYUKI

(54) RAW MATERIAL SOLUTION FOR FORMING PEROVSKITE-TYPE OXIDE THIN FILM, METHOD FOR FORMING PEROVSKITE-TYPE OXIDE THIN FILM AND PEROVSKITE-TYPE OXIDE THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solution having high aging stability and oxidation property of formed film and free from striation defect after coating by including a silicone in a raw material solution for forming a perovskite-type oxide thin film containing Pb.

SOLUTION: A silicone is added to a solution of a raw material for forming a Pb-containing perovskite-type oxide thin film (e.g. lead titanate zirconate thin film). The silicone is preferably one or more oils selected from dimethyl silicone oil, methyl phenyl silicone oil and methyl hydrogen silicone oil and its content is $\leq 1,000$ ppm, preferably 1-100 ppm. The solvent for the oxide material is ethanol, acetone, dimethyl ether, etc., the raw material is doped with a doping element such as Ca, Sr and Ba at an atomic ratio of about ≤ 0.1 and acetylacetone, etc., are used as a stabilizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特願2001-72416

(P2001-72416A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl'	識別記号	P I	テ-マーク(参考)
C 01 G 21/00		C 01 G 21/00	4 G 0 4 2
C 01 B 13/32		C 01 B 13/32	4 G 0 4 8
C 01 G 25/00		C 01 G 25/00	4 H 0 4 9
C 07 F 7/24		C 07 F 7/24	5 G 3 0 3
H 01 B 3/12	3 0 1	H 01 B 3/12	3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 ID)

(21) 出願番号 特願平11-248733

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(72) 発明者 収 一哉

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社三田工場内

(72) 発明者 藤田 信史

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社三田工場内

(74) 代理人 100086911

弁理士: 旗野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液、ベロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法及びベロブスカイト型酸化物薄膜

(57) 【要約】

【課題】 一經時安定性、成膜後の酸化物特性が良好である上に、特に密布後のストリエーションの問題のないベロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液と、この原料溶液を用いるベロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法及びベロブスカイト型酸化物薄膜を提供する。

【解決手段】 Pbを含有するベロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液において、該溶液中にシリコーンを含有するベロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液、この原料溶液を基板に塗布した後、焼成するベロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法。この方法で形成されたベロブスカイト型酸化物薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pb を含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液において、

該溶液中にシリコーンを含有することを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項2】 請求項1において、各成分金属又は2以上の成分金属を含む金属化合物、その部分加水分解物並びにその部分重合物よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属化合物を有機溶媒又は無機溶媒中に含有する溶液からなることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項3】 請求項1又は2において、シリコーンがジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル及びメチル水素シリコーンオイルよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項4】 請求項3において、シリコーンがポリジメチルシリコサン及び/又はジメチルシリコサンであることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項5】 請求項3において、シリコーンがポリアルキレンオキシド変性シリコーン、極性シリコーン、ヒドロキシタブリシリコーン、カチオンタブリシリコーン及び両性タブリシリコーンよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項6】 請求項5において、シリコーンがポリアルキレンオキシド変性シリコーンであることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項において、シリコーンの含有量が1000ppm以下であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項において、 Pb と Zr 及び/又は T を含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液であることを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項に記載される原料溶液を基板に塗布した後、焼成することを特徴とするペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法。

【請求項10】 請求項9の方法で形成されたペロブスカイト型酸化物薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気的及び/又は光学的性質により各種の誘電体デバイスへの応用が期待できる金属酸化物系のペロブスカイト型酸化物薄膜を、リルゲル法等により形成するための Pb を含有するペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液、このペロブス

カイト型酸化物薄膜の形成方法及びペロブスカイト型酸化物薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属酸化物薄膜、特にチタン酸ジルコニア鉱 (P Z T) 及びそれにランタンをドープした (P L Z T : $Pb, La, (Zr, Ti, O)$) はその高い誘電率、優れた強誘電特性から種々の誘電体デバイスへの応用が期待されている。これらの金属酸化物薄膜の成膜法としては、スパッタリング法、MOCVD法などがあるが、比較的安価で簡単に薄膜を作製する手法として、有機金属溶液を基板に塗布するソルゲル法がある。

【0003】 ソルゲル法は、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、その部分加水分解物及び/又はその部分重合物を含有する原料溶液を基板に塗布し、薄膜を乾燥させた後、例えば空気中で約400°Cに加熱して金属酸化物の膜を形成し、さらにその金属酸化物の結晶化温度以上 (例えば、約700°C) で焼成して膜を結晶化させることにより強誘電体薄膜を成膜する方法である。

【0004】 このソルゲル法に似た方法として、有機金属分解 (M O D) 法がある。M O D法では、熱分解性の有機金属化合物、例えば、金属の β -ジケト鉱物 (例えば、金属アセチルアセトナート) やカルボン酸塩 (例えば、酢酸塩) を含有する原料溶液を基板に塗布し、例えば空気中又は含酸素雰囲気中等で加熱して、脱中の溶媒の蒸発及び金属化合物の熱分解を生じさせて金属酸化物の膜を形成し、さらに結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させる。従って、原料化合物の種類が異なるだけで、成膜操作はソルゲル法とほぼ同様である。

【0005】 このようにソルゲル法とM O D法は成膜操作が同じであるので、両者を併用した方法も可能である。即ち、原料溶液が加水分解性の金属化合物と熱分解性の金属化合物の両方を含有していてもよく、その場合には空気の加熱中に原料化合物の加水分解と熱分解が起こり、金属酸化物が生成する。

【0006】 従って、以下において、ソルゲル法、M O D法、及びこれらを併用した方法を包含して「ソルゲル法等」と称す。

【0007】 ソルゲル法等は、安価かつ簡便で易溶しているという利点に加えて、膜の組成制御が容易で、成膜厚みが比較的均一であるという優れた特長を有する。従って、比較的平坦な基板上に強誘電体薄膜を形成するには最も有利な成膜法であると言える。

【0008】 このソルゲル法等の有機金属原料としては金属アルコキシド又は有機酸塩が一般に使用されている。また、これらの有機金属原料を溶解する溶媒としては、アルコール、カルボン酸、エステル、ケトン、エーテル、シクロアルカン、芳香族系溶媒等の有機溶媒があるが、水溶液等の無機溶媒でも良い。また、溶液中の余

属原料を安定化させるために、 β -ジケトン類、ケトン酸類、ケトン酸のメチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエスチル類、オキシ酸類、オキシ酸類の低級アルキルエスチル類、オキシケトン類、 α -アミノ酸類、アルカノールアミン類等の安定化剤を配合する場合もある。

【0009】これらの中溶媒及び安定化剤の重要な選択基準として、原料溶液塗布後のストリエーションの有無が挙げられる。原料溶液の経時安定性、成膜後の酸化物特性（例えばボイドが無く密閉化されていること、クラックが生じないこと、低温で結晶化すること、表面モフォロジーが良好である等）が良好な原料溶液であっても、ストリエーションが生じるために薄膜形成用原料として用い得ない場合があり、また、限定されたスピンドル条件で塗布する必要があるために、工芸生産に不適当である場合がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の実験に鑑みてなされたものであって、経時安定性、成膜後の酸化物特性が良好である上に、特に塗布後のストリエーションの問題のないペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液と、この原料溶液を用いるペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法及びペロブスカイト型酸化物薄膜を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液は、Pbを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液において、該溶液中にシリコーンを含有することを特徴とする。

【0012】即ち、本発明者は、ストリエーションの問題のないペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液を開発すべく研究を重ねた結果、原料溶液中にシリコーンを含有させることにより、ストリエーションが解消されることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】シリコーンを用いることによりストリエーションが解消することの作用機序の詳細は明らかではないが、シリコーンは化学的安定性が非常に高く、他の有機物と反応しにくいこと、及び非常に低い表面張力を有するため、ストリエーションが消滅するものと考えられる。

【0014】本発明の原料溶液はより具体的には各成分金属又は2以上の成分金属を含む金属化合物、その部分加水分解物並びにその部分重結合物よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属化合物を有する溶液又は無機溶媒中に含有する溶液からなる。

【0015】本発明において、用いるシリコーンとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル及びメチル水素シリコーンオイルよりなる群から選ばれる1種又は2種以上、好ましくは、ポリジメ

チルシリコサン及び/又はジメチルシリコサン、或いは、ポリアルキレオキシド変性シリコーン、極性シリコーン、ヒドロキシタイプシリコーン、カチオンタイプシリコーン及び両性タイプシリコーンよりなる群から選ばれる1種又は2種以上、好ましくは、ポリアルキレンオキシド変性シリコーンが挙げられる。

【0016】このようなシリコーンの含有量は1000 ppm以下であることが好ましい。

【0017】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液は、特に、PbとZr及び/又はTiを含有するペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜するための原料溶液として好適である。

【0018】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜の形成方法は、このような本発明の原料溶液を基板に塗布した後、焼成することを特徴とする。

【0019】本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜は、このような本発明の酸化物薄膜の形成方法により形成されたものである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0021】まず、本発明で用いるシリコーンについて説明する。

【0022】シリコーンとは無機質のシリコサン結合(Si-O-Si)を骨格としており、天然には存在しないポリマーで、その骨格構造、重合度、側鎖の有機基を変えることにより、無色透明なオイル状物、弹性を示すゴム状物、加熱により硬化的レジンが得られる。特に、シリコーンオイルの分子構造は次の通りであり、その反応性により非反応性シリコーンと反応性シリコーンとに大別される。

【0023】

【化1】



【0024】(Rはメチル基、エチル基、その他のアルキル基、フェニル基、水素、アラルキル基、プロピル基を介在したポリアルキレンオキシ基、ヒドロキシ基、第四級アンモニウム基、ビニル基などを示す。)非反応性シリコーンオイルとしては、ポリジメチルシリコサンベースの一般オイル（ポリジメチルシリコサン又はジメチルシリコサン）と主な下記の特殊オイルがある。

【0025】① 耐熱性オイル

・ジメチルシリコサン-ジフェニルシリコサンコポリマー

—

・ジメチルシリコサン-フェニルメチルシリコサンコポ

リマー

- ・フェニルメチルシロキサンホモポリマー
- ・フェニルメチルシロキサン-ジフェニルシロキサンコポリマー
- ・フェニルメチルシロキサンオリゴマー(1, 1, 5, 5-テトラフェニル-1, 3, 3, 5-テトラメチルシリコキサン)
- ・フェニルメチルシロキサンオリゴマー(1, 1, 3, 5, 5-ペンタフェニル-1, 3, 5-トライメチルシリコキサン)
- ・テトラクロフェニルシロキサン-ジメチルシリコサンポリマー
- ④ 有機変性シリコーンオイル
- ・アルキルメチルシロキサンコポリマー(ポリオクチルメチルシリコサン、ポリテトラデシルメチルシリコサン、ポリオクタデシルメチルシリコサン)
- ・アルキルメチルシリコサン-アラカルキメチルシリコサンコポリマー(エチルメチル-2-フェニルプロピルメチル、ヘキシメチル-2-フェニルプロピルメチル、デシルメチル-2-フェニルプロピルメチル、ドデシルメチル-2-フェニルプロピルメチル)
- ・アルキルメチルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー(オクタデシルメチル-ジメチルシリコサン、トリアコンチメチル-ジメチルシリコサン)
- ・ジアルキルシリコサンホモポリマー(ジシクロベンチルシリコサン)

④ フロロシリコーンオイル

- ・ポリ(3, 3, 3-トリフォロオロプロピルメチルシリカ)
- ・3, 3, 3-トリフォロオロプロピルメチルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー
- ・ビス(トリデカフロオクチル)テトラメチルシリカサン

・フロロカーボン-フロロシリコーングリース

④ 親水性シリコーンオイル

- (1) ポリアルキレンオキシド変性シリコーン
 - ・ジメチルシリコサン-エチレンオキシドブロックコポリマー
 - ・ジメチルシリコサン(プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド)ブロックコポリマー
- (2) 極性シリコーン
 - ・(N-ビロリドンプロピル)メチルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー
 - ・シアノプロピルメチルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー

(3) ヒドロキシ及びカチオントイプシリコーン

- ・ヒドロキシリコーン
- ・カチオニックシリコーン
- (4) 両性タイプシリコーン
 - ・デシルメチルシリコサン-ヒドロキシポリアルキ

・オキシプロピルメチルシリコサンコポリマー

- ④ 低温用シリコーンオイル
 - ・ジエチルシリコーンオイル(トリエチルシリコシ末端ポリエチルシリコサン)
 - ・分歧シリコーンオイル(トリエチルシリコシ末端ポリジエチルシリコサン)

また、主な反応性シリコーンオイルは次の通りである。

- 【0026】<1> ピニルシリコーン
 - ・末端ビニルポリジメチルシリコサン
 - ・ヒュームドシリカ強化ビニル末端ポリジメチルシリコサン
 - ・ビニル末端ジフェニルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー
 - ・ビニル末端ポリフェニルメチルシリコサン
 - ・ビニル末端トリクロロプロピルメチルシリコサン-ジメチルシリコサンポリマー
 - ・ビニル末端ジエチルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー
 - ・ビニルメチルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー、トライメチルシリコシ基末端
 - ・ビニルガム(ジメチルシリコサン)
 - ・ビニルQレジンディスパージョン
 - ・ビニルメチルシリコサンホモポリマー
 - ・ビニルT構造ポリマー
 - ・ビニルメチルシリコサン三元ポリマー
 - ・ビニルメトキシリコサンホモポリマー
- <2> Hシリコーン
 - ・H末端ポリジメチルシリコサン
 - ・メチルHシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー
 - ・ポリメチルHシリコサン
 - ・ポリエチルHシリコサン
 - ・ポリフェニル(ジメチルHシリコシ)シリコサンH末端
 - ・メチルHシリコサン-フェニルメチルシリコサンコポリマー
 - ・メチルHシリコサン-オクチルメチルシリコサンコポリマー
 - ・HシリコサンQレジン
- <3> シラノールシリコーン
 - ・シラノール末端ポリジメチルシリコサン
 - ・シラノール末端ジフェニルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー
 - ・シラノール末端ポリトリフロロプロピルメチルシリコサン
- <4> アミノシリコーン
 - ・アミノプロピル末端ポリジメチルシリコサン
 - ・アミノプロピルメチルシリコサン-ジメチルシリコサンコポリマー
 - ・アミノプロピルメチルシリコサン-ジメチルシリコサ

ンコポリマー

- ・アミノエチルアミノイソブチルメチルシロキサンージメチルシロキサンコポリマー
- ・アミノエチルアミノプロピルメトキシシロキサンージメチルシロキサンコポリマー
- ・(テトラメチルビペリジニル)オキシプロピルメチルシロキサン

〈5〉 エポキシシリコーン

- ・エポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン
- ・(エポキシシクロヘキシルエチル)メチルシロキサンージメチルシロキサンコポリマー

〈6〉 カルビノールシリコーン

- ・カルビノール(ヒドロキシ)末端ポリジメチルシロキサン

〈7〉 メタクリレート・アクリレートシリコーン

- ・メタクリロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン
- ・アクリロキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン
- ・(メタクリロキシプロピル)メチルシロキサンージメチルシロキサンコポリマー
- ・(アクリロキシプロピル)メチルシロキサンージメチルシロキサンコポリマー
- ・メタクリロキシプロピルT構造シロキサン

〈8〉 メルカブシリコーン

- ・(メルカブプロピル)メチルシロキサンージメチルシロキサンコポリマー

〈9〉 クロロプロピルシリコーン

- ・(クロロプロピル)メチルシロキサンージメチルシロキサンコポリマー

〈10〉 カルボキシルシリコーン

- ・(カルボキシプロピル)ジメチル末端ポリジメチルシリコサン

・コハク酸無水物末端ポリジメチルシロキサン

〈11〉 加水分解性シリコーン

- ・クロル末端ポリジメチルシロキサン
- ・ジアセトキシメチル末端ポリジメチルシロキサン
- ・ジメチルアミノ末端ポリジメチルシロキサン
- ・メトキシ末端ポリジメチルシロキサン
- ・メトキシメチルシロキサンージメチルシロキサンコポリマー(メトキシ末端分岐ポリマー)

〈12〉 マクロマー：片末端反応性シリコーン

- ・ビニル片末端
- ・メタクリロキシ片末端
- ・カルビノール片末端
- ・エポキシ片末端
- ・アリルトリメチルシロキサン末端PEO
- ・メタクリロキシトリメチルシロキシ末端PEO
- ・カルボキシデシル片末端

〈13〉 反応性シリコーンエマルジョン

- ・シラノールエマルジョン
- ・ジアミノアルコキシシロキサンエマルジョン

〈14〉 水系一剤セスキオキサンオリゴマー

これらのシリコーンの中でも、常温で流动性のあるシリコーンオイル、例えば、25°Cの粘度が10~10000cSt程度のシリコーンオイルが取り扱い性の面で好ましく、その中でも特に一般的シリコーンオイル(ポリジメチルシロキサン、ジメチルシロキサン)、親水性シリコーンオイルが、入手性、溶解性、純度、コストの面から適している。

【0027】これらのシリコーンは、予め調整されたものを用いても良く、原料溶液中でシリコーンを調製しても良い。原料溶液中でシリコーンを調製する場合には、次のようなシリコーン用触媒、修飾剤及び架橋剤を原料溶液中に配合することができる。

【0028】(1) Si-H付加反応用触媒

- ・白金カルボニルビニルメチル錯体
- ・白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体
- ・白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体
- ・白金-オクチルアルデヒド/オクタノール錯体
- (2) ビニル付加シリコーン用修飾剤

(2-1) ヒドロシリル化の抑制剤

- ・1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン
- ・1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロヘキシド

(2-2) 接着向上剤

- ・アリルトリメトキシシラン

(2-3) 特殊架橋剤

- ・1,3-ジフェニル-1,1,3,3-テトラキシメチルシロキサン

(2-4) ゲル硬度及び指触乾燥度調節用各取剤

- ・ポリジメチルシロキサン
- ・ポリオクチルメチルシロキサン

(3) 組合硬化シリコーン用架橋剤

(3-1) アセトキシタイプ架橋剤

- ・ジ-テ-ブトキシジアセトキシシラン
- ・エチルトリニアセトキシシラン
- ・メチルトリニアセトキシシラン
- ・メチルトリニアセトキシシラン-エチルトリニアセトキシシラン混合物
- ・ビニルトリニアセトキシシラン

(3-2) アルコキシタイプ架橋剤

- ・ビス(トリエトキシシリル)エタン
- ・メチルトリエトキシシラン
- ・メチルトリメトキシシラン
- ・テトラエトキシシラン
- ・テラ-*n*-ブロポキシシラン
- ・ビニルトリメトキシシラン

(3-3) オキシムタイプ架橋剤

- ・メチルトリス(メチルエチルケトキシム)シラン
- ・ビニルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン

(3-4) フエノキシ(アセトン)タイプ架橋剤

- ・ビニルトリイソブロノキシシラン。

(3-5) アミノ及びベンゾアミドタイプ架橋剤

- ・ビス(N-メチルベンゾアミド)エトキシメチルシラン

- ・トリス(シクロヘキシルアミノ)メチルシラン

このようなシリコーンの原料溶液中の含有量は1000 ppm以下とするのが好ましい。シリコーンの含有量が1000 ppmを超えるとSiを意図的に含有させない場合では、ペロブスカイト型酸化物薄膜にSiのドーピング効果が認められる可能性があるため好ましくない。シリコーンの含有量が少な過ぎると十分なストリエーション防止効果が得られないため、シリコーンは特に、原料溶液に対して1~100 ppm添加するのが好ましい。

【0029】本発明で成膜するペロブスカイト型酸化物薄膜は、Pbを含有する酸化物材料である、かかるペロブスカイト型酸化物薄膜の例としては、PbとZr及び/又はTiとかなるペロブスカイト型酸化物薄膜(チタン酸ジルコン酸鉱: PZT鉱物)が挙げられる。

【0030】この酸化物材料には、微量のドープ元素を含有させることができる。ドープ元素の例としては、Ca、Sr、Ba、Hf、Sn、Th、Y、Sm、Dy、Ce、Bi、Sb、Nb、Ta、W、Mo、Cr、Co、Ni、Fe、Cu、Si、Ge、U、Sc、V、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Laなどが挙げられ、その含有量は薄膜中の金属原子の原子分数で0.1以下とするのが好ましい。

【0031】本発明で用いる共沸溶媒としては、アルコール、カルボン酸、エステル、ケトン、エーテル、シクロアルカン、芳香族系溶媒などが挙げられる、このうち、アルコールとしては、エタノール、1-ブロノール、2-ブロノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブロノール、1-ベンタノール、2-ベンタノール、2-メチル-2-ベンタノールなどのアルカノール類、シクロヘキサノールといったシクロアルカノール類、ならびに2-メトキシエタノール、1-エトキシ-2-ブロバノールといったアルコキシアルコール類が使用できる。

【0032】また、カルボン酸溶媒の例としては、n-酪酸、 α -メチル酪酸、1-吉丁酸、2-エチル酪酸、2,2-ジメチル酪酸、3,3-ジメチル酪酸、2,3-ジメチル酪酸、3-メチルベンタノン酸、4-メチルベンタノン酸、2-エチルベンタノン酸、3-エチルベンタノン酸、2,2-ジメチルベンタノン酸、3,3-ジメチルベンタノン酸、2,3-ジメチルベンタノン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸などが挙げられる。

【0033】エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸tert-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸sec-アミル、酢酸tert-アミル、酢酸

イソアミルなどが挙げられる。

【0034】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルエーテル、メチルイソブチルケトンが挙げられ、エーテル系溶媒としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルといった環式エーテル、並びにテトラヒドロフラン、ジオキサンといった環式エーテルが挙げられる。また、シクロアルカン系溶媒としては、シクロヘプタン、シクロヘキサンなどが挙げられ、芳香族系溶媒としては、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0035】なお、本発明において、溶媒は上記有機溶媒に限らず、水、酢酸、硝酸、塩酸、アンモニアの水溶液等の無機溶媒であっても良い。

【0036】また、本発明においては、原料溶液中に安定化剤として β -ジケトン類を配合するのが好ましく、安定化剤の配合により、原料溶液の加速分解速度、重結合速度が抑えられ、その保存安定性が改善される。この場合、安定化剤としての β -ジケトン類の添加量は、原料溶液中に存在する金属元素の合計原子数に対する β -ジケトン類の分子数で0.1~5倍の量が好ましく、より好ましくは0.2~3倍である。 β -ジケトン類は添加量が多すぎると安定性の低下が危惧され、少なすぎると β -ジケトン類の効果が十分に得られない。使用する β -ジケトン類としては、アセチルアセトン、ベンゾイリアルアセトン、ジベンゾイルアセトン、ジイソブチルメタノン、ジビラコイルメタン、3-メチルベンタノン-2,4-ジオノン、2,2-ジメチルベンタノン-3,5-ジオノン、ヘプタフルオロブタノイルビラコイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン等が挙げられるが、これらの中でも特に経済性、膜の緻密性、ハロゲン化物を含まない等の観点からアセチルアセトンが好ましい。

【0037】安定化剤としての β -ジケトン類は、原料溶液の製造工程のどの段階で添加しても良いが、後述する共沸蒸留を行う場合には、この蒸留後に添加することが好ましい。また、金属アルコキシドの部分加水分解を行う場合には、その前に β -ジケトン類を添加しておく方が、加水分解速度の制御が容易となるから好ましい。なお、 β -ジケトン類を添加した場合には、蒸留後の加水分解を促進させるために、原料溶液に少量の水を添加しても良い。

【0038】本発明のペロブスカイト型酸化物形成用原料溶液は、シリコーンを配合すること以外は常法に従って調製することができる。

【0039】原料金属化合物としては、各成分金属又は2以上の成分金属を含む金属化合物、その部分加水分解物並びにその部分重結合物を用いることができるが、特に好ましい金属化合物は、加水分解性又は熱分解性の有機金属化合物である。例えは、アルコキシド、有機酸塩、 β -ジケトン錠体などが代表例であるが、金属錠体については、アミン錠体をはじめとして、各種の錠体も利用できる。ここで β -ジケトンとしては、アセチ

ルアセトン(=2,4-ベンタジオノン)、ヘプタフルオロブタノイルビパロイルメタン、ジビパロイルメタン、フルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどが挙げられる。

【0040】原料として好適な有機金属化合物の具体例を示すと、鉛化合物及びランタン化合物としては酢酸塩(酢酸鉛、酢酸ランタン)などの有機酸塩並びにジイソプロピオキシ鉛などのアルコキシドが挙げられる。チタン化合物としては、テトラエトキシチタン、テトライソプロピオキシチタン、テトラノブートキシチタン、テトライソブロキシチタン、テトラモブートキシチタン、ジメトキシジイソプロピオキシチタンなどのアルコキシドが好ましいが、有機酸又は有機金属錯体も使用できる。ジルコニウム化合物は上記チタン化合物と同様である。

【0041】なお、原料の金属化合物は、上述したような1種類の金属を含有する化合物の他に、2種以上の成分配を含有する複合化した金属化合物であってもよい。かかる複合化金属化合物の例としては、 PbO 、 $[Ti(OCH_3)_4]$ 、 PbO 、 $[Zr(OCH_3)_4]$ などが挙げられる。

【0042】本発明では、特に、 Ti 原料化合物としてチタンアルコキシド、 Zr 原料化合物としてジルコニウムアルコキシドを、また、 Pb 原料化合物として酢酸鉛3水和物及び/又は酢酸鉛無水物をそれぞれ用いることが好ましい。

【0043】本発明では、これらの各成分金属の原料として使用する金属化合物を、有機溶媒又は無機溶媒に溶解し、好ましくは、安定化剤としてメタジケトン類を添加して、更にシリコーンを添加して、形成するペロブスカイト型酸化物薄膜形成物の複合金属化合物(2以上の金属を含有する酸化物)の前駆体を含有する原料溶液を調製する。

【0044】原料溶液中に含有させる各金属化合物の割合は、成膜しようとするペロブスカイト型酸化物薄膜の金属原子比とほぼ同じでよい。但し、一般に鉛化合物は揮発性が高く、金属酸化物に変化させるための加熱中又は結晶化のための焼成中に蒸発による鉛の欠損が起こることがある。そのため、この欠損を見越して、鉛をやや過剰(例えば、2~20%過剰)に存在させても良い。この鉛の欠損の程度は、鉛化合物の種類や成膜条件によって異なり、予め実験により求めることができる。

【0045】なお、原料溶液の金属化合物濃度は特に制限されず、利用する塗布法や部分加水分解の有無によつても異なるが、一般に金属酸化物焼成の合計金属含有量として0.1~2.0重量%の範囲が好ましい。

【0046】金属化合物をシリコーンと共に有機溶媒又は無機溶媒中に溶解させた溶液は、そのまま原料溶液としてソルゲル法等による成膜に使用することができる。或いは、造膜を促進させるため、この溶液を加熱して、加水分解性の金属化合物(例えば、アルコキシド)を部

分加水分解ないし部分重結合させて成膜に使用してもよい。即ち、この場合には、原料溶液は、少なくとも一部の金属化合物については、その部分加水分解物及び/又は部分重結合物を含有することになる。

【0047】部分加水分解のための加熱は、温度や時間を制御して、完全に加水分解が進行しないようにする。完全に加水分解すると、原料溶液の安定性が著しく低下し、ゲル化し易くなる上、均一な成膜も困難となる。加熱条件としては、温度80~200°Cで、0.5~5.0時間程度が適当である。加水分解中に、加水分解物が-M-O-結合(M=金属)により部分的に重結合することがあるが、このような重結合は部分的であれば許容される。

【0048】原料溶液が、金属アルコキシドと金属カルボン酸塩の両者を含有する場合には、金属アルコキシドと混合する前に、金属カルボン酸塩に付随する結晶水を除去しておくことが好ましい。この結晶水の除去は、金属カルボン酸塩だけをまず浴液に溶解させ、この溶液を蒸留して浴液との共沸蒸留により脱水することにより実施できる。従つて、この場合の浴液は水と共に共沸蒸留可能なものを使用する。金属カルボン酸塩の結晶水を除去せずに金属アルコキシドと混合すると、金属アルコキシドの加水分解が進行しそぎたり、その剥離が困難となることがあり、部分加水分解後に沈殿を生ずることがある。

【0049】このような本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液によれば、従来のソルゲル法等と同様にして、本発明の方法に従つて、次のような手順に従つてペロブスカイト型酸化物薄膜を成膜することができる。

【0050】まず、本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液を基板上に塗布する。塗布は、スピンドルコーティングにより行うのが一般的であるが、ロール塗布、噴霧、浸漬、カーテンフローロート、ドクターブレードなど他の塗布法も適用可能である。塗布後、塗膜を乾燥させ、浴液を除去する。この乾燥温度は浴液の種類によっても異なるが、通常は80~200°C程度であり、好ましくは100~180°Cの範囲でよい。但し、原料溶液中の金属化合物を金属酸化物に転化させるための次工程の加熱の際の昇温中に、浴液は除去されるので、塗膜の乾燥工程は必ずしも必要とされない。

【0051】その後、仮焼工程として、塗布した基板を加熱し、有機金属化合物を完全に加水分解又は熱分解させて金属酸化物に転化させ、金属酸化物からなる膜を形成する。この加熱は、一般に加水分解の必要なソルゲル法では水蒸気を含んでいる雰囲気、例えば、空気又は含水蒸気雰囲気(例えば、水蒸気を含有する窒素雰囲気)中で行われ、熱分解させるMOD法では含水蒸気雰囲気中で行われる。加熱温度は、金属酸化物の種類によっても異なるが、通常は150~550°Cの範囲であり、好ましくは、300~450°Cである。加熱時間は、加水分

解及び熱分解が完全に進行するように選択するが、通常は1分ないし2時間程度である。

【0052】ソルゲル法等の場合は、1回の塗布で、ペロブスカイト型酸化物薄膜に必要な膜厚とすることは難しい場合が多いので、必要に応じて、上記の塗布と(乾燥)・焼成を繰返して、所望の膜厚の金属酸化物の膜を得る。こうして得られた膜は、非晶質であるか、結晶質であっても結晶性が不十分であるので、分極性が低く、強誘電体薄膜として利用できない。そのため、最後に結晶化アーニール処理として、その金属酸化物の結晶化温度以上の温度で焼成して、ペロブスカイト型の結晶構造を持つ結晶質の金属酸化物薄膜とする。なお、結晶化のための焼成は、最後に一度で行うのではなく、各塗布した塗膜ごとに、上記の焼成に続けて行ってもよいが、高温での焼成を何回も繰返す必要があるので、最後にまとめて行う方が経済的には有利である。

【0053】この結晶化のための焼成温度は通常は500～800°Cの範囲であり、例えば500～750°Cである。従って、基板としては、この焼成温度に耐える程度の耐熱性を有するものを使用する。結晶化のための焼成(アーニール)時間は、通常は1分から2時間程度であり、焼成雰囲気は特に制限されないが、通常は空気又は酸素である。

【0054】このようなペロブスカイト型酸化物薄膜の形成に用いられる耐熱性の基板材料としては、シリコン(単結晶又は多結晶)、白金、ニッケルなどの金属類、酸化アルミニウム、酸化チリジウム、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO₃)又はコバルト酸ランタンストロンチウム((La₂Sr_{1-x})₂CoO₃)などのペロブスカイト型導電性酸化物など、石英、密化アルミニウム、酸化チタンなどの無機化合物が挙げられる。キャバシタ-ー膜の場合には、基板は下部電極であり、下部電極としては、例えばPt、Pt/Ti、Pt/Ta、Ru、RuO₂、Ru/RuO₂、RuO₂/Ru、Ir、IrO₂、Ir/IrO₂、Pt/Ir、Pt/IrO₂、SrRuO₃又は(La₂Sr_{1-x})₂CoO₃などのペロブスカイト型導電性酸化物などとができる(なお、「/」を用いた2層構造のものは「上層/下層」として示してある。)。

【0055】このようにして成膜される本発明のペロブスカイト型酸化物薄膜の膜厚は、誘導体デバイスの用途によっても異なるが、通常は500～4000Å程度が好ましく、得られた強誘電体薄膜は、各種の誘導体デバイスに有用である。

【0056】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明をよ

り具体的に説明する。

【0057】なお実施例及び比較例で用いた原料金属化合物は次の通りである。

【0058】Pb原料化合物：酢酸鉛3水和物

La原料化合物：酢酸ランタン1、5水和物

Ti原料化合物：チタンテトライソプロポキシド

Zr原料化合物：ジルコニウムテトラノブトキシド

実施例1～8、比較例1～4

反応容器内に酢酸鉛3水和物と酢酸ランタン1、5水和物とを表1に示す溶媒に溶解し、晶水を共沸脱水した後(脱水後に酢酸鉛の沈殿が生じる場合があるが、沈殿があつても良い)、更に、溶媒で希釈し(酢酸鉛は完全に溶解しなくても良い)、次いで、ジルコニウムテトラノブトキシドとチタンテトライソプロポキシドを添加して、金属原子比がPb/La/Zr/Ti=11.0/1/5.2/4.8となるように調合した(この時点で金属化合物が完全に溶解してはいけない)。

【0059】この液を密閉空気中で3時間還流した後(この時点で金属化合物は完全に溶解される)、安定化剤としてアセチルアセトンを原料溶液中に存在する金属元素の合計原子数に対して1倍の分子数となる量添加した。

【0060】その後、密閉空気中で3時間還流した後、更に溶媒を少量添加して濃度調整した後、表1に示すシリコーンを表1に示す量添加して(ただし、比較例1～4ではシリコーン添加せず)酸化物換算で5重量%濃度の金属化合物を含むするソルゲル液を得た。

【0061】このソルゲル液をPt(2000Å)/SrO(5000Å)/Si(100)ウェーハの基板上にスピンドルコート法により塗布し(3000rpm、15秒)、400°Cで5分間空気中で焼成した。この塗布、焼成を5回繰り返して行った後、700°Cで1分間酸素空気中で焼成して結晶化アーニール処理して強誘電体薄膜を形成した。

【0062】この強誘電体薄膜のX線回折像により、薄膜のペロブスカイト相への結晶化の有無を調べ、結果を表1に示した。

【0063】また、膜のストリエーションについては、各ソルゲル液をPt(2000Å)/SrO(5000Å)/Si(100)ウェーハの基板上にスピンドルコート法により塗布し(2000rpm、3000rpm、4000rpm、15秒)、400°Cで5分間空気中で焼成したものの(1回塗り)について光学顕微鏡で観察することにより調べた。

【0064】

【表1】

例	溶媒	シリコーン		ストリエーションの有無	ペロブスカイト相への結晶化の有無
		種類※1	添加量※2 (ppm)		
実施例	1 プチノール	A	10	全回旋域で無し	有り
	2 木酢液	A	10		有り
	3 エカルアセテート	A	10		有り
	4 プチルアセテート	A	10		有り
	5 プチノール	B	100		有り
	6 木酢液	B	100		有り
	7 エカルアセテート	B	100		有り
	8 プチルアセテート	B	100		有り
比較例	1 プチノール	—	0	※3	有り
	2 木酢液	—	0	—	有り
	3 スルガアセテート	—	0	全回転域で有り	有り
	4 プチルアセテート	—	0	—	有り

※1 シリコーンA:ポリジメチルシリコキサン
(25°Cの粘度100cSt)

シリコーンB:ジメチルシリコキサン-エアレン-オキシドブロックポリマー
(赤シリコキサン50~55%, 分子量3000, 25°Cの粘度100cSt,
CAS#66936-54-5)

※2 溶液に対する添加量

※3 3000rpmで無し, 2000, 4000rpmで有り

【0065】表1より、シリコーンを配合することにより、成膜性や結晶化等に悪影響を及ぼすことなく、ストリエーションを解消することができる。

【0066】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、経

時安定性、成膜後の酸化物特性が良好である上に、特に塗布後のストリエーションの問題のないペロブスカイト型酸化物薄膜形成用原料溶液により、高特性ペロブスカイト型酸化物薄膜が提供される。

フロントページの続き

72)発明者 曽山 信幸
兵庫県三田市テクノパーク12-6 三笠マ
テリアル株式会社三田工場内

F ターム(参考) 4G042 DA02 DB10 DB11 DC01 DD02
DD10 DE08 DE14
4G048 AA02 AA03 AB02 AB05 AC02
AD02 AD08 AE05 AE08
4H049 VN01 VN04 VN05 VN06 VP01
VP10 VQ02 VQ07 VQ19 VQ31
VQ79 VR22 VR42 VU28 VU31
5G203 AA10 AB20 BA03 BA07 CA01
CA09 CA11 CB25 CB35 CB39
CD04 DA02